BEST AVAILABLE COP

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-191351

(43)Date of publication of application: 21.08.1991

(51)Int.CI.

7/022 G03F 7/023 G03F H01L 21/027

(21)Application number: 01-331995

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing: 20.12.1989 (72)Inventor:

KAMIYA YASUNORI

NAKANISHI HIROTOSHI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

PURPOSE: To obtain a radiation sensitive positive type resist superior in sensitivity, heat resistance, and etching resistance by incorporating an alkali-soluble resin, quinone diazido compound and a specified compound.

CONSTITUTION: The resist composition comprises the alkalisoluble compound, the radiation-sensitive quinone diazido compound and the compound represented by formula I in which each of Z1 - Z9 is alkyl, preferably, having 1 - 4C, H, halogen, or the like, and each of R1-R6 is H, alkyl, preferably, having 1-10C, alkenyl, preferably, having 1-4C, or the like, thus permitting the obtained positive type resist to be enhanced in sensitivity without impairing heat resistance and etching resistance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本因特許庁(JP)

新正<u>有</u>。

四公開特許公報(A) 平3-191351

DInt. Cl. 5 G 03 F 7/022 識別記号

庁内整理番号

母公開 平成3年(1991)8月21日

H 01 L

5 1 1

7124-2H 7124-2H

2104-5F H 01 L 21/30

301

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

国発明の名称

ボジ型レジスト用組成物

20持 願 平1-331995

23出 頤 平1(1989)12月20日

②発 明 者 上 谷

大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工

業株式会社内

@発 明 者

弘 俊 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工

菜株式会社内

他出 頣 住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

1910 理 人 弁理士 諸石 光黑

外1名

1. 発明の名称

ポジ型レジスト用組成物

2. 特許請求の範囲

T·ルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合 物および下記一般式(1)で表される化合物を合 有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

式中、2,、2,、2,、2,、2,、2, 2, 、2. 及び2. はそれぞれアルキル器、 水类原子、ハロゲン原子又は -Dil ECを表し、 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2. 及び2. のうち少なくとも1つは -ON M である。またR. 、R. 、R. 、R. 、R.

発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は底皮、耐熱性及び残膜率に優れた底 故射線性ポジ型レジスト組成物に関するもので ある。

く従来の技術>

キノンジアジド芸を有する化合物を含む盛放 射線性レジスト組成物は、 50·0 no 以下の光照射 によりキノンジアジド基が分解してカルポキシ ル基を生ずることにより、アルカリ不存状態か らアルカリ可谷性になることを利用してポジ型 .レジストとして用いられる。このポジ型レジス トは解像力が著しく優れているという特長を有 し、ICやLS!などの集役回路の製作に利用 されている。

近年集積回路については高葉額化に伴う微細 化が追み、今やサブミクロンのパターン形成が

(2)

これを解決する方法としては、 装置の改良も さることながら、用いるレジストの高感度化が 最も重要である。

- 例えばキノンジアジド化合物とノボラック樹脂に代表されるアルカリ可溶性樹脂の分子量を下げるという方法がある。アルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと、アルカリ現像液に対する溶

<発明が解決しようとする課題>

<課題を解決するための具体的手段>

本発明らは、鋭意検討の結果下記の一般式で表される化合物をポツ型レジスト組成物に共存させたところ、耐熱性及び残蹊率を掴なうことなく、著しく感度を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに到ったものである。

即ち、本発明は、アルカリ可溶性樹脂、基放射な性成分としてのキノンジアジド化合物及び下記一般式の化合物(I)を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

(以下余白)

解述度が増し、見かけ上レジストの属皮は上がる。然しこの方法では、非露光部の膜べりが大きくなったり(いわゆる残聚率の低下)、バクーン形状が悪化したり、露光部と非磁光の現像をに対する溶解速度の差が小さくなることからくるいわゆるす質の低下、即ち解像皮の低下という極めて深刻な問題点が生じる。さらに、一般的にアルカリ可溶性樹脂の分子量が低いと耐熱性が悪くなる。

レジストの感度を向上させる他の方法として、現像時間を長くしたり、あるいは現故液のアルカリ漁度を高くするという方法がある。しかしなからこれらの方法においても、レジストの現像に対する格解度があがるため見かけの感度は確かに向上するが、残損率が低下し、ひいては解像度の低下につながり針ましくない。

. このように、一般に感皮と耐熱性及び残損率は相反する傾向があり、一方を改良しようとすると他方が悪化するといった不都合が生じるのである。

上記の2,~2。のアルキル基としては炭素数1~4のアルキル基が、R、~R。のアルキル基としては炭素数1~10のアルキル基、アルケニル基としては炭素数1~4のアルケニル基が行ましい。

以下に水発明のポジ型レジスト組成物につい

て更に詳しく述べると、感放射線性成分につい ては、キノンジアジド化合物が用いられる。こ のキノンジアジド化合物は公知の方法、例えば ナフトキノンジアグドスルホン酸クロリドやペ ンプキノンジアジドスルホン酸クロリドとヒド ロキシル甚を有する化合物を弱アルカリの存在 下で宿合することにより得られる。ここでヒト ロキシル甚を有する化合物の例としては、ハイ ドロキノン、レゾルシン、フロログリシン、 2 . 4ージヒドロキシベンソフェノン、2. 3. 4 ートリヒドロキシベンソフェノン、2. 3. 3′ . 4ーテトラヒドロキシペンプフェノン、 2. 3. 4. 4' -ナトラヒドロキシベンソフ <u>ュノン、2.2</u>.4.4′ーテトラヒドロキ シベンゾフェノンなどのテトラヒドロキシベン ソフェノン類、 2 . 3 . 3′ , 4 . 4′ ーペン .タヒドロキシベンゾフェノン、 2. 3. 3′ ... 4, 5′ーペンタヒドロキシベンゾフェノンな どのベンタヒドロキシベンゾフェノン類、没食

フェノール類として、クレソール類を用いることは特に好ましい。この場合メタクレソールのみでも良いし、メタ・バラ混合クレソールを使用しても良い。 すなわちクレソールはメタクレゾール/バラクレソール= 1 0 0 / 0 ~ 3 0 / 1 0 が望ましい。

本発明においてフェノール類と付加格合反応させるホルムアルデヒドとしてはホルムアルデヒドとしてはホルムアルデヒド水浴抜(ホルマリン)やパラホルムアルデヒドが用いられる。特に37%のホルマリンは工業的に量産されており好都合である。

フェノール類とホルムアルデヒドとの付加給 台反応は常法に従って行われる。 反応は通常 6 0~120℃、2~30時間で行われる。 熱 は としては有機 酸 或いは無機 酸や二個 金属 地 体 が 用いられる。 具体例として 辞 敵 、 塩酸 、 硫酸 、 過塩素酸、 Dートルエンスルホン酸、 トリクロ ル酢酸、 リン酸、 蜡酸、 酢酸亜鉛、 酢酸マグネ シウム等があげられる。

また反応はパルクで行っても適当な俗剤を用

子覧アルキルエステル、 (OH)、 R. R.

(ただし、式中々は O 以上 4 以下の数を表し、 r は 1 以上 5 以下の数を表す。 R₁ 、 R。 、 R ・ は水栗原子、アルキル茲、アルケニル茲、シ クロヘキシル茲またはアリール茲を表す。) 等 のオキシフラバン類等が例示される。

本発明に用いるアルカリ可溶性制脂の例として、フェノール類とホルマリン等のアルデヒド類とを反応させて得られるノポラック樹脂が挙げられる。

ノボラック世版の原料として使用するフェノール類の具体例としては、フェノール、クレソール、エチルフェノール、トリメチルフェノール、プロピルフェノール、メチルフェノール、プラールがチルフェノール、プラール類は単数で、アとができる。これらフェノール類は単数で、又は混合して使用することができる。

いてもよい。

次にノギョック似版の分子量についてであるが、使用するフェノール類の混合割合、触媒の種類、反応条件の違いにより最適範囲が異なるが、おおむねゲルバーミュチーションクロマトグョフ法(以下GPCという)により求めた重量平均分子量(M。)が2000~5000 、より好ましくは300~3000が適当である。

なかでも、GPC (UV-254mm) により関定したポリスチレン換算無景分子量900 以下の成分のパターン面積が、GPCパターンの全面積に対して25%以下にしたノボラック 出版は更に好ましい。

2 5 %以上あると、耐熱性が悪化する、現像 民徒 (スカム) が生じる等の不都合が生じる。 ここでポリスチレン検算分子量 9 0 0 以下の成 分が 2 5 %以下の樹脂を得るには、通常の協合 反応を行った後、分別等を行うことにより容易 に得られる。

化合物(1)としては、

ングリコールモノメチルエーテルアセテート、 酢酸ブチル、メチルインブチルケトン、キシレ ン等があげられる。以上の方法で得られたレジ スト組成物は、さらに必要に応じて付加物とし て少量の樹脂や染料等が添加されていてもよい

<発明の効果>

本発明のポジ型レジスト組成物は、底度、耐 熱性及び残腹平に優れたレジスト組成物である

<実施例>

次に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に設明するか、本発明はこれらの実施例によって何ら関定されるものではない。

合成例1

内容被 5 0 0 nd の四ッロフラスコに、レゾルシン 8 8 g、水 2 4 1. 4 g、 3 6 % 塩酸 2 2. 6 gを仕込み、 5 0~ 5 5 でに昇温し均一溶液とした。次にシクロヘキサノン 1 9. 6 gを 6 0 分で該下ロートより該下した。その後 5 0~ 5 5

劣が例示される。これらは単独叉は混合して用 いられる。

化合物 (I) の添加量については、ポジ型レジスト組成物中の全国形分中に占める割合が 5 ~ 2 0 質量%の範囲にあるのが好ましい。

ポジ型レジスト故の調整は、前記キノンジアジド化合物とアルカリ可称性樹脂及び化合物(I)を溶剤に混合溶解することによって行う。アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物の割合は1:1~6:1の範囲が好ましい。又、用いる溶剤は適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発して均一で平滑な塗販を与えるものがよい。

このような容利としては、エチルセロソルブ アセチート、メチルセロソルブアセテート、エ チルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレ

でで6時間提择した。窓温まで冷却後、折出したケーキを強別し、2ℓの水で洗浄した。ウェットケーキを酢酸エチル500gに溶解後、水500gで水槽が中性になるまで水洗した。

分放後、減圧蒸留で酢酸エチルを留去し、投さ75.28を得た。得られた残さに、トルエン758を加え80℃に加熱し均一溶液とし、25℃まで冷却後氷冷し、5℃以下で1時間保持し、減過した。ウェットケーキをトルエン308で洗浄した。洗浄ケーキをトルエン488に加え80℃まで料温後1時間撹拌し、次に放冷で25℃まで冷却し減過した。ケーキをトルエン308で洗浄後、乾燥し、下式(11)の白色結晶27.6gを得た。

特別平3-191351(5)

F D M S 3 8 0

現点 259~261で

合成例 2

分放後、神圧満別で酢酸エチルを留去し、残さ 9 9.9 8 を得た。 得られた残さに、トルエン 1 0 0 8 を加え 8 0 ℃に加熱し均一溶液とし、 2 5 ℃まで冷却後氷冷し、 5 ℃以下で 1 時間保持し、確遇した。 ウェットケーキをトルエン 5 0 8 で洗浄した。 洗浄ケーキを酢酸エチル 4 0 8 に溶解し、トルエン 1 1 5 g に加え 8 0 ℃ま

結果を表」に示す。

(以下余白)

で昇程後1時間提押し、次に放冶で25℃まで 冷却し被遇した。ケーキをトルエン50gで洗 浄後、乾燥し、下式(皿)の白色結晶14.6g を得た。

FDMS 412

触点 244~246で

実施例および比較的

(5)

化合物(Ⅱ)及び(Ⅲ)を用い、ノボラック 樹脂とともに次1に示す組成で、エチルルトを開い、レジストは 調合した。これら各組成物を 0.2 μ m のテンツを ン製フィルターで被動することにより、アッツ ト被を調整した。これを常法によって決定した。 シリコンウエハーに回転塗布機を用いて 1.3 μ 原に依布した。ついでこのシリコンウェハーを

巻 1

	レジスト組成			レジスト性能		
	ノボラック	キノンジアジド化合物パ	化合物 (I)	感度"	残膜冲	対熱性な
	(重量部)	(庶量部)	(趙曼部)	(msec)	(%)	(12)
実施例 1	A 1 7 #B	C 5 BB	II 2 #B	1 6 0	9 5	1 3 0
実施例 2	"	"	II 2 #B	1 4 0	9 4	1 3 0
比较例 1	<i>u</i>	"	なし	1 9 0	9.4	1 3 0
実施例 3	B 1 7 部	~	п з вв	1 4 0	9 5	1 3 0
実絡例 4	"	"	II 3 8K	1 1 0	9 5	1 3 0
比較例 2	N	"	なし	2 0 0	9 5	1 3 0
実施例 5	<i>"</i>	D 5 部	II 4 8B	130.	98.	1 4 0
実施例 6		"	IE 4 833	1 0 5	9 7	1 4 0
比較例 3	"	"	なし	2 2 0	97	1 4 0
実施例 7	"	N	I 6 88	8 0	9 6	1 2 0
実施例 8	N	"	III 6 #88	6 5	9 6	1 2 0

1) ノボラック A:

メタクレゾール/パラクレゾール= 7 / 3 、 ホルマリン/クレゾール=0.8 / 1 の仕込み モル比でシュウ酸触媒を用い反応させること により得られた重量平均分子量9800 (ポリス チレン換算) のノボラック樹脂。

ノポラックB;

ホルマリン/クレゾール=0.8 /1で、シュウ酸性媒を用い反応して得られたメタクレゾールノボラック樹脂であり、そのGPCパターンの面積比が、分子量900 未満の面積96が18.3%である面景平均分子量10020 のノボラック樹脂(分子量はいずれもポリスチレン換算)。

2) キノンジアジド化合物 C;

ナフトキノンー (1, 2) ージアジドー(2)ー5ースルホン取クロリドと2, 3, 4ートリヒドロキシベンゾフェノンの裕合反応物。 キノンジアジド化合物 D;

ナフトキノンー(1、2) - ジェジドー(2) -

5 - スルホン酸クロリドと 2 . 3 . 4 . 4 '- テトラヒドロキシベンゾフェノンの縮合反下物。

- ンジストの膜厚が () となる最小錐光量 (msec)。
- 4) 3 μmのライナンドスペースパターンが熟 変形を始める温度(で)。
- 4. 図面の簡単な説明

第1回は、合成例1で得られた化合物の*8-NMRスペクトル (溶質: アセトン d. . T MS) である。

第2図は、合成例2で得られた化合物の'Ⅱ-NMRスペクトル (참媒: アセトン d。, TMS) である。

(以下余白)

